Ueber den Einfluß der Konstitution auf Bildungsgeschwindigkeit, Zersetzungsgeschwindigkeit und Teilungskoëffizient substituierter Essigsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Cassian Knaus

aus Basel

1923 / Druck von Rudolf Goldschagg, Freiburg i. Br.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren

Dr. A. L. BERNOULLI und Dr. H. RUPE.

Basel, den 16. Januar 1923.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. A. BUXTORF.
Dekan.

Dem Andenken meines lieben Vaters

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Zweck der vorliegenden Arbeit 5
Versuchsanordnung 6
Titrationsmethode 7
Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Malonsäure bei Temperaturen von 99—140°. 8
Die Zersetzungsgeschwindigkeit substituierter Malonsäuren bei verschiedenen Temperaturen 9
Diäthylmalonsäure 9
Allylmalonsäure 11
Phenylmalonsäure 12
Monobrommalonsäure 13
Dibrommalonsäure 14
Tartronsäure (Oxymalonsäure) 16
Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure) 18
Graphische Darstellung des Einflusses der Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit substituierter Malonsäuren 21

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung halogensubstituierter Essigsäuren in wässriger Lösung und ihre Temperaturabhängigkeit 23
Monochloressigsäure 24
Monobromessigsäure 26
Monojodessigsäure 27
Dichloressigsäure 28
Dibromessigsäure 28
Dijodessigsäure 29
Trichloressigsäure 30
Tribromessigsäure 31
Trijodessigsäure 32
Graphische Darstellung des Einflusses der Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit halogensubstituierter Essigsäuren 35

Bestimmung des Teilungskoëffizienten von substituierten Malonsäuren und halogensubstituierter Essigsäuren 36
zwischen Wasser und Benzol 38
zwischen Wasser und Xylol 39
zwischen Wasser und Aether 40
Graphische Darstellung der Abhängigkeit des Teilungskoëffizienten von der Konzentration der wässrigen Lösung 43
Zusammenfassung 49

Zweck der vorliegenden Arbeit.

Über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Malonsäure und einiger substituierter Malonsäuren sind Arbeiten erschienen von E. Hjelt (1), C. N. Hinshelwood (2), Jos. Lindner (3), Wege (4), Bernoulli und Wege (5), H. Jakubowicz (6), Bernoulli und Jakubowicz (7). Hjelt hat die Geschwindigkeit der CO_2-Abspaltung an geschmolzenen Säuren bei einer Temperatur von 145 Grad titrimetrisch verfolgt. Ein zusammenhängendes Bild über die Reaktionskinetik des Zerfalls der Malonsäure und deren Substitutionsprodukte dürfte aber erst die Arbeit von *Bernoulli und Wege* gebracht haben. Sie wurde durch die Messungen von *Jakubowicz* ergänzt, welcher auf Veranlassung von *A. L. Bernoulli* die Temperaturabhängigkeit und den Einfluß einiger neuer Substituenten bestimmte.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist:

1. Dieses Bild noch weiter zu vervollständigen

a) durch Bestimmung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit einiger Säuren in einem erweiterten Temperaturbereich. (Malonsäure, Diäthylmalonsäure, Allylmalonsäure),

b) durch Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von solchen substituierten Malonsäuren, welche bis jetzt in dieser Beziehung wegen der schwierigen Darstellungsweise garnicht oder nur ungenügend untersucht worden sind.

2. Bei der Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmung der Mono- und Dibrommalonsäure erschien es mir wünschenswert, die Zersetzungsgeschwindigkeit der Monobromessigsäure in Glykolsäure und Bromwasserstoff, sowie deren Temperaturabhängigkeit zu kennen. Da in der Literatur keine genügend befriedigenden Angaben zu finden waren, habe ich diese Zersetzungsgeschwindigkeit und deren Temperaturabhängigkeit experimentell bestimmt. Einer Anregung von Herrn Professor Bernoulli folgend, dehnte ich diese Versuche auch auf die andern halogenierten Essigsäuren aus.

3. Es war ferner noch von Interesse, den Teilungskoeffizienten der substituierten Malonsäuren und der halogensubstituierten Essigsäuren kennen zu lernen. Diese Versuche sollen im dritten Teil dieser Arbeit mitgeteilt werden.

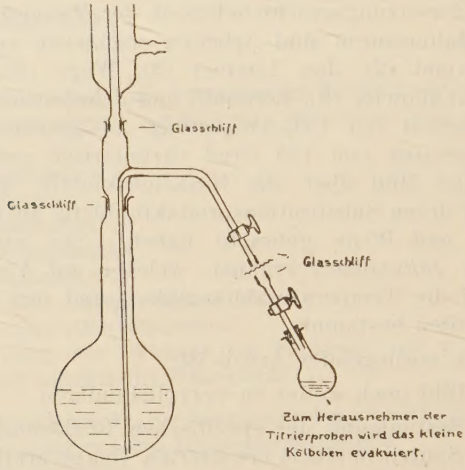
---

(1) B. 27, I 1177
(2) Journal of the Chemical Society 117, S. 156.
(3) Monatshefte für Chemie 28 (1907) 1041—47
(4) Berliner Dissertation 1919
(5) Helvetica chimica Acta II (1919) S. 511
(6) Zeitschr. für anorg. u. Allg. Chemie 121 (1922) S. 113—127
(7) Helv. chimica Acta, IV (1921) S. 1018—1209

I. Teil.

Versuchsanordnung.

a) Bei Temperaturen unter 100 Grad wurde die in folgender Figur skizzierte Apparatur angewandt:



Die Versuche wurden in einem Thermostaten ausgeführt. Als Heizflüssigkeit diente Wasser, das gegen Dampfverlust mit Paraffinöl überschichtet war. Durch eine elektrische Heizspirale und mittels Rührwerk konnte das Wasser jeweils auf die gewünschte Temperatur gebracht werden.

Um eine genaue selbstregulierende Einstellung auf eine konstante Temperatur zu erhalten, habe ich mir einen dazu geeigneten Thermoregulator verfertigt, der, mit einem Relais verbunden, die Temperatur mit der größten Zuverlässigkeit auf 0,05 Grad genau regulierte.

b) *Bei Temperaturen von 100 Grad* wurde die wässerige Lösung der zu untersuchenden Säure in einem Kjeldahlkolben (d. Firma Schott), der mit einem Rückflußkühler verbunden war, über einer Bunsenflamme schnell zum Sieden gebracht. Durch Siedefaden oder durch ein Glaskügelchen konnte die Flüssigkeit in regelmäßigem Sieden erhalten werden. Zur Vornahme der Titration wurde nach bestimmten Zeitintervallen die Flamme weggestellt, nach drei Minuten der Kolben vom Kühler entfernt, rasch mit einem Stopfen versehen und durch fließendes Wasser abgekühlt.

Bei allen Versuchen wurde derselbe Kolben verwendet.

Die genaue Temperatur konnte durch den jeweils abgelesenen Barometerstand ermittelt werden.

c) Für die Versuche bei *Temperaturen über 100 Grad* diente ein Thermostat, der als Heizflüssigkeit *Paraffinöl* enthielt. Ein Rührwerk sorgte für gleichmäßige Temperatur. Diese wurde während des Ver-

suchs durch eine Bunsenflamme und Gasregulator konstant gehalten. Ein kleiner, zirka 120 cm³ fassender Kjeldahlkolben aus Jenenserglas, der die zu untersuchende Lösung enthielt, wurde in den Thermostaten gebracht, mit einem Gummistopfen versehen, der mittels einer Klammer fest in die Öffnung des Kolbens gepreßt und dadurch in seiner Lage festgehalten wurde.

Letzteres war notwendig, da durch die Erhöhung der Temperatur über den Siedepunkt der Lösung und durch das während des Versuchs entwickelte CO_2 im Kolben ein verhältnismäßig hoher Druck herrschte.

Nach bestimmten Zeitintervallen wurde der Kolben aus dem Thermostaten, in welchem er mittels Klammer befestigt war, herausgenommen, rasch abgekühlt, geöffnet und 20 cm³ der Lösung titriert. Diese einfache Apparatur hat sich bei Temperaturen von 100 bis 140 Grad gut bewährt. Es konnte für alle Druckversuche derselbe Kolben verwendet werden.

Bei allen Versuchen wurde der Kolben jeweils vorher mit Wasserdampf behandelt.

Titrationsmethode.

Um die CO_2-Abspaltung bei den substituierten Malonsäuren quantitativ zu verfolgen, wurden nach bestimmten Zeitintervallen 20 cm³ der Lösung abpippetiert, mit dem neun- bis zehnfachen Vol. Wasser versetzt, drei Tropfen Phenolphtaleinlösung zugegeben und mit einer 0,2 n. Ba $(OH)_2$-Lösung (resp. NaOH bei der Mesoxalsäure) titriert. Zu diesem Zwecke diente folgende Titrationsvorrichtung:

In eine evakuierte Fünf-Liter-Flasche wurde die Ba $(OH)_2$-Lösung übergehebert. Die Flasche war mit einem Gummistopfen versehen, der drei Bohrungen enthielt: die eine diente zum Einfüllen der Lauge und wurde nachher sofort verschlossen. Durch die andere führte ein unten umgebogenes Heberohr bis an den Boden der Flasche. Durch die dritte Bohrung führte ein kurzes Glasrohr mit einer Abzweigung, das einerseits mit dem obern Ende der Bürette in Verbindung war, sodaß der Luftraum der Flasche mit dem Luftraum der Bürette kommunizierte, andererseits durch ein Natronkalkrohr die Bariumhydroxydlösung vor dem Zutritt des atmosph. CO_2 schützte. Das zweimal rechtwinklig umgebogene Heberohr war am untern Ende der Bürette angeschmolzen und in der Länge so gewählt, daß das obere Ende der Bürette mit dem Boden der Flasche in gleicher Höhe war. Durch Öffnen eines Hahnes am Heberohr konnte die Bürette gefüllt werden.

Die Abspaltung von CO_2 verläuft bei den meisten substituierten Malonsäuren monomolekülar (Bernoulli und Wege[1]). Es gilt daher für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante folgende Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

[1]) l. c. S. 532.

Wenn 2a die vor dem Erhitzen zur Neutralisation verbrauchte Anzahl cm^3 0,2 n Ba $(OH)_2$ für 20 cm^3 der Lösung bedeutet, so sind nach dem vollständigen Zerfall der Säure zur Neutralisation von 20 cm^3 der Lösung nur noch die Hälfte, also *a* cm^3 0,2 n Ba $(OH)_2$ erforderlich, t bedeutet die Zeit in Stunden, während der die Lösung erhitzt wurde, x die Differenz der Anzahl cm^3 0,2 n Ba $(OH)_2$, die vor Beginn des Versuchs und nach der Zeit t zur Neutralisation von 20 cm^3 der Lösung verbraucht wurde, k bedeutet die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, im folgenden stets als „spezifische Reaktionsgeschwindigkeit" bezeichnet.

Die für die Versuche verwendeten Säuren waren chemisch rein. Sie wurden teils von mir selbst hergestellt, teils von Kahlbaum, Merck, Schuchardt, Fraenkel & Landau bezogen.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Malonsäure in wässeriger Lösung bei Temperaturen von 99—140°.

Das Ba-Salz der Malonsäure ist in Wasser genügend löslich, um die Titration in erwähnter Weise ausführen zu können. Nach Verlauf von einer halben bis einer Stunde scheidet sich jedoch das Ba-Salz der Malonsäure in schönen sternförmig gruppierten, weißen Nädelchen aus.

Meine Versuche ergaben folgende Resultate:

Versuch 1	Temp. 99,0 Grad		a: 9,97 cm^3
t	x	a — x	k
5,5	3,24	6,73	0,0714
8	4,36	5,61	0,0718
16	6,91	3,05	0,0738
			Mittelwert: 0,0723
Versuch 2	Temp. 99,6 Grad		a: 9,11 cm^3
3,25	1,97	7,14	0,0749
5,5	3,09	6,02	0,0753
8	4,16	4,95	0,0762
			Mittelwert: 0,0754
Versuch 3	Temp. 105 Grad		a: 9,48 cm^3
2	1,76	7,72	0,1027
4	3,31	6,17	0,1073
			Mittelwert: 0,1050
Versuch 4	Temp. 110 Grad		a: 10,64 cm^3
0,5	0,78	9,66	0,1522
1	1,53	9,11	0,1552
2	2,78	7,86	0,1514
			Mittelwert: 0,1529

Versuch 5	Temp. 115 Grad		a: 10,64 cm³
t	x	a — x	k
0,5	1,28	9,36	0,2563
1,5	3,38	7,26	0,2548
		Mittelwert:	0,2555

Versuch 6	Temp. 120 Grad		a: 10,62 cm³
0,5	2,04	8,58	0,4266
1	3,84	6,78	0,4487
2	5,88	4,74	0,4034
		Mittelwert:	0,4263

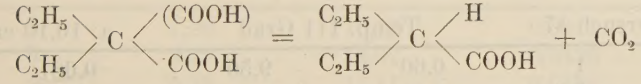
Versuch 7	Temp. 120 Grad		a: 10,62 cm³
0,5	1,98	8,94	0,413
2	5,92	4,70	0,407
		Mittelwert:	0,401

Versuch 8	Temp. 130 Grad		a: 10,62 cm³
0,5	4,24	6,38	1,019
1	6,84	3,78	1,033
2	9,08	1,54	0,965
3	10,04	0,58	0,969
		Mittelwert:	0,996

Versuch 9	Temp. 140 Grad		a: 10,62 cm³
0,25	4,26	6,36	2,050
1	9,24	1,38	2,040
		Mittelwert:	2,045

Die Zersetzungsgeschwindigkeit substituierter Malonsäuren bei verschiedenen Temperaturen.

Diäthylmalonsäure [1]).



Versuch 10	Temp. 80 Grad		a: 10,45 cm³
t	x	a — x	k
3	0	—	—

Versuch 11	Temp. 85 Grad		a: 10,45 cm³
4	0,04	10,41	0,0009
12	0,10	10,35	0,00088

[1]) Von der Firma Merck (Darmstadt)

Versuch 12	Temp. 90 Grad		a: 10,45 cm³
t	x	a — x	k
4	0,20	10,25	0,0048
8	0,38	10,07	0,0046
		Mittelwert:	0,0047

Versuch 13	Temp. 95 Grad		a: 10,35 cm³
3	0,30	10,05	0,0098
6	0,58	9,77	0,0096
10	0,97	9,38	0,0098
		Mittelwert:	0,0097

Versuch 14	Temp. 99,3 Grad		a: 8,90 cm³
2	0,40	8,50	0,0230
4	0,70	8,20	0,0205
6	1,05	7,85	0,0209
8	1,40	7,50	0,0214
14	2,40	6,50	0,0224
18	3,10	5,80	0,0238
21	3,50	5,40	0,0238
		Mittelwert:	0,0222

Versuch 15	Temp. 105 Grad		a: 9,92 cm³
2	0,64	9,28	0,0333
5	1,44	8,48	0,0314
7,5	2,10	7,82	0,0317
		Mittelwert:	0,0321

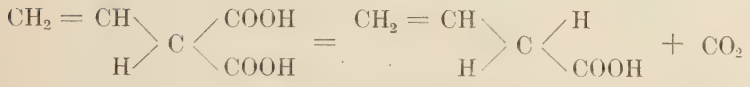
Versuch 16	Temp. 105,5 Grad		a: 9,33 cm³
1	0,36	8,97	0,0393
5	1,46	7,87	0,0340
8	2,16	7,17	0,0329
		Mittelwert:	0,0354

Versuch 17	Temp. 111 Grad		a: 10,10 cm³
1	0,60	9,50	0,061
5,5	2,80	7,30	0,059
9	4,34	5,76	0,062
		Mittelwert:	0,061

Versuch 18	Temp. 120 Grad		a: 9,92 cm³
1	1,54	8,38	0,168
2	2,64	7,28	0,154
3,5	3,96	5,96	0,146
		Mittelwert:	0,156

Versuch 19	Temp. 130 Grad		a: 9,92 cm³
t	x	a — x	k
1	3,00	6,92	0,360
2	5,28	4,64	0,379
3,25	7,04	2,88	0,380
		Mittelwert:	0,373

Allylmalonsäure [1]).



Versuch 20	Temp. 70 Grad		a: 17,38 cm³
t	x	a — x	k
3	0,18	17,20	0,0035
18	1,04	16,34	0,0034
27	1,55	15,83	0,0034
		Mittelwert:	0,0034

Versuch 21	Temp. 80 Grad		a: 17,38 cm³
5	0,96	16,43	0,0114
20	3,46	13,92	0,0111
44	6,66	10,72	0,0110
		Mittelwert:	0,0112

Versuch 22	Temp. 95 Grad		a: 17,49 cm³
2	2,97	14,38	0,0938
6	7,65	9,70	0,0969
13	12,60	4,75	0,0996
		Mittelwert:	0,0968

Versuch 23	Temp. 90 Grad		a: 17,49 cm³
2	1,38	16,11	0,0411
5	3,42	14,07	0,0436
8	5,38	12,11	0,0459
		Mittelwert:	0,0435

Versuch 24	Temp. 110 Grad		a: 17,45 cm³
1	3,26	14,19	0,207
3	8,54	8,91	0,224
5	12,34	5,11	0,245
		Mittelwert:	0,225

[1]) Von Th. Schuchardt in Görlitz.

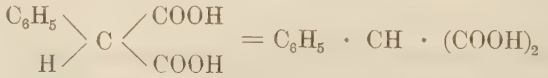
Versuch 25	Temp. 120 Grad		a: 17,20 cm³
t	x	a — x	k
1	7,80	9,40	0,604
2	12,50	4,70	0,648
3	14,80	2,40	0,656
		Mittelwert:	0,636

Versuch 26	Temp. 130 Grad		a: 17,20 cm³
0,5	9,50	7,70	1,607
1	13,20	4,00	1,459
1,75	15,90	1,30	1,476
		Mittelwert:	1,514

Phenylmalonsäure.

Darstellung: Eine Lösung von 2,5 g Natrium in 50 cm³ Alkohol wurde unter Rühren in ein Becherglas, das 10 g Phenylmalonsäureäthylester enthielt und durch Wasser gekühlt wurde, zugegeben. Dabei entstand ein dicker weißer Kristallbrei. Dieser wurde abgenutscht und mit Alkohol gewaschen. (Das Na-Salz der Phenylmalonsäure ist in Alkohol unlöslich.) Das Natriumsalz wurde in Wasser gelöst und auf zirka 150 cm³ verdünnt. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren die berechnete Menge verdünnter Salzsäure gegeben, wobei ein Farbumschlag von gelbrot in gelbgrün eintrat. Die Lösung wurde mehrmals mit Äther geschüttelt und der Äther dann bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen. Es schieden sich fast farblose, prismatische Kriställchen ab. Sie waren luftbeständig und nach einmaligem Umkristallisieren analysenrein. Ausbeute 70 Prozent der Theorie. In dickerer Schicht ist die Phenylmalonsäure gelblich. Den Schmelzpunkt fand ich bei 151 bis 153 Grad (unter Zersetzung).

Die Zersetzung der Phenylmalonsäure beim Erhitzen in wässeriger Lösung erfolgt nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5 \cdot CH(COOH)_2 = C_6H_5 \cdot CH \cdot (COOH)_2 + CO_2$$

Versuch 27	Temp. 30 Grad		a: 10,58 cm³
t	x	a — x	k
3	0	—	—
18	0,25	10,33	0,0013

Versuch 28	Temp. 40 Grad		a: 10,46 cm³
4	0,44	10,02	0,0107
8	0,68	9,78	0,0084
32	2,45	8,01	0,0083
		Mittelwert:	0,0091

Versuch 29	Temp. 40 Grad		a: 10,76 cm³
t	x	a — x	k
5	0,47	10,29	0,0089
32	2,70	8,06	0,0090
74	5,21	5,55	0,0089
		Mittelwert:	0,0089
Versuch 30	Temp. 50 Grad		a: 10,75 cm³
2	0,69	10,06	0,0332
3,5	1,18	9,57	0,0332
8	2,59	8,16	0,0344
		Mittelwert:	0,0336
Versuch 31	Temp. 60 Grad		a: 10,44 cm³
2	1,92	8,52	0,101
4	3,73	6,71	0,110
6	5,22	5,22	0,115
		Mittelwert:	0,109
Versuch 32	Temp. 70 Grad		a: 10,82 cm³
1	3,23	7,59	0,354
2	5,72	5,10	0,376
3	7,49	3,33	0,393
4	8,80	2,02	0,419
5	9,55	1,27	0,428
		Mittelwert:	0,394

Monobrommalonsäure.

Darstellung[1]). 10,4 g feingepulverte Malonsäure wurden in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen mit 75 cm³ *wasserfreiem* Äther übergossen. Unter öfterem Schütteln wurden in kleinen Portionen im ganzen 16 g Brom zugegeben. Es war dafür zu sorgen, daß beim Einfließen des Broms durch die Wärmeentwicklung keine Zersetzungsprodukte entstehen, was dadurch verhindert werden konnte, daß die Flasche jeweils vor der neuen Bromzugabe in Eis gestellt wurde.

Nach 1½ Stunden war die Reaktion vollendet. Der größte Teil des Äthers wurde bei gelinder Wärme (30 Grad) verdunsten gelassen. Nach mehrstündigem Behandeln des dicken Sirups im Vakuumexsiccator kristallisierte die Monobrommalonsäure aus. Sie war jedoch stark bromwasserstoffhaltig und wurde daher mehrere Tage im Vakuumexsiccator über Natronkalk gestellt. Nach fünf Tagen war sie von Bromwasserstoff vollständig befreit. Sie gab mit Silbernitratlösung keine Spur von Trübung. Erst bei längerem Erwärmen trat zunächst Trübung, dann Fällung von AgBr. ein. Den Schmelzpunkt fand ich bei 112 bis 114 Grad (unter starker CO_2-Entwicklung). Ausbeute 95 Prozent der Theorie.

[1]) Nach M. Conrad und H. Reinbach, B. 35 II, S. 1816.

H. Jakubowicz hat in seiner Arbeit[1]) angeführt, daß die Monobrommalonsäure bei 100 Grad Bromwasserstoff abspaltet und daher die Versuche über die Bestimmung der Zesetzungsgeschwindigkeit in Monobromessigsäure und CO_2 nicht zum gewünschten Resultat führten.

Ich habe diese Messungen bei *tieferen* Temperaturen als 100 Grad ausgeführt und erhielt folgende Resultate:

Versuch 33		Temp. 60 Grad		a: 10,30 cm³
t	cm³ $AgNO_3$ 0,2n	x (korr.)	a — x	k
1	—	0,90	9,40	0,091
3	—	2,30	8,00	0,084
			Mittelwert:	0,087
Versuch 34		Temp. 65 Grad		a: 9,40 cm³
1	—	1,30	8,10	0,148
2	—	2,24	7,16	0,136
4	0,40	4,10	5,30	0,143
8	1,50	6,60	2,80	0,151
			Mittelwert:	0,145
Versuch 35		Temp. 75 Grad		a: 9,73 cm³
1,5	0,15	4,31	5,42	0,390
2	0,20	5,16	4,57	0,377
3	0,40	6,16	3,57	0,334
			Mittelwert:	0,367
Versuch 36		Temp. 80 Grad		a: 9,40 cm³
0,5	—	2,44	6,96	0,601
1	0,10	3,70	5,70	0,500
1,5	0,90	5,84	3,56	0,647
3	1,85	7,65	1,75	0,560
			Mittelwert:	0,577
Versuch 37		Temp. 90 Grad		a: 9,40 cm³
1/6	0,10	3,10	6,30	2,401
Versuch 38		Temp. 99,7 Grad		a: 10,38 cm³
1/6	0,50	7,86	2,52	8,493

Dibrommalonsäure.

Darstellung[2]). 15 g feingepulverte Malonsäure wurden mit 15 cm³ Salzsäure überschichtet und unter Eiskühlung und Rühren (mittels

[1]) l. c. S. 126.

[2]) Conrad und Bischoff, B. 35, S. 1817, vergl. R. Willstätter B. 35, S. 1374.

Rührwerk) durch einen Tropftrichter 50 g Brom tropfenweise zugegeben. Die Reaktion verlief am Anfang langsam. Nach zirka einer halben Stunde war alle Malonsäure gelöst und das Brom wurde bedeutend rascher aufgenommen. Die Dibrommalonsäure schied sich als dicker Kristallbrei aus, welcher auf der Saugpumpe abgenutscht wurde.

Die Dibrommalonsäure war noch durch etwas Brom durch Bromwasserstoff verunreinigt. Sie wurde auf einem Tonteller gut abgepreßt und einige Tage in den Vakuumexsiccator über Natronaklk gestellt, worauf sie mit Silbernitratlösung keine Trübung mehr gab. Schmelzpunkt 137 bis 139 Grad.

H. Jakubowicz hat in seiner Arbeit[1]) das Resultat eines Versuches über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Dibrommalonsäure bei 100 Grad mitgeteilt. Nach vierstündigem Erhitzen betrug bei einer Anfangskonzentration (2a) von 38,6 cm³ x : 1,66 cm³, k : 0,0224.

Meine Versuche zeigten jedoch, daß schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung der Dibrommalonsäure starke CO_2-Entwicklung eintritt und daß sich bei der Siedetemperatur in bedeutender Menge Bromwasserstoff abspaltet, welcher durch Titration mit 0,1 n-Silbernitratlösung und 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung (nach Volhard) quantitativ bestimmt wurde. Die Bromwasserstoffabspaltung beeinflußt natürlich den Titer der Lösung in entgegengesetztem Sinne wie die CO_2-Abspaltung, durch welchen Umstand ohne weiteres verständlich wird, warum *Jakubowicz* den viel niedrigeren Wert k gefunden hat.

Ich beschränkte meine Versuche auf den Temperaturbereich von 0 bis 40 Grad. Während der Versuchsdauer trat bei diesen Temperaturen noch keine Bromwasserstoffabspaltung ein. In Bezug auf die Geschwindigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung und deren Temperaturabhängigkeit sei auf die im zweiten Teil dieser Arbeit mitgeteilten Versuche hingewiesen.

Dibrommalonsäure.

Versuch 39	Temp. 0 bis 1 Grad		a: 9,03 cm³
t	x	a — x	k
2	0,06	8,97	0,0033
4	0,11	8,92	0,0031
		Mittelwert:	0,0032

Versuch 40	Temp. 15 Grad		a: 9,03 cm³
1	0,31	8,72	0,035
2	1,31	7,72	0,078
3	2,21	6,82	0,093
4	3,06	5,97	0,103
		Mittelwert:	0,077

[1]) l. c. S. 126.

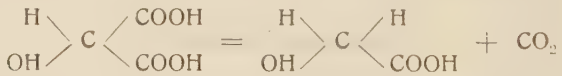
Versuch 41	Temp. 30 Grad		a: 9,00 cm³
t	x	a — x	k
1/3	2,00	7,00	0,754
2/3	3,80	5,20	0,823
1	5,40	3,60	0,916
		Mittelwert:	0,831

Versuch 42	Temp. 40 Grad		a: 8,55 cm³
1/6	2,80	5,75	2,380
0,4	5,20	3,35	2,342
0,6	6,80	1,75	2,644
0,9	7,70	0,85	2,565
1,5	8,30	0,25	2,335
		Mittelwert:	2,457

Tartronsäure (Oxymalonsäure).

Es war interessant, zu erfahren, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Malonsäure durch die Einführung von einer oder zwei *Hydroxylgruppen* als Substituenten ändert. Daß der Eintritt *einer* Hydroxylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, haben bereits Bernoulli und Jakubowicz[1]) nachgewiesen. Um zu einem sichern Schluß gelangen zu können, war es jedoch nötig, die Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Das hierzu verwendete Präparat stammte von Th. Schuchardt in Görlitz. Es war nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther analysenrein.

Die Zersetzung verläuft nach folgender Gleichung:



Glykolsäure

Das Ba-Salz der Tartronsäure ist in Wasser schwer löslich. Zur Titration wurden daher die abpipettierten 20 cm³ der Lösung auf das zirka 20fache Vol. verdünnt.

Versuch 43	Temp. 60 Grad		a: 9,65 cm³
t	x	a — x	k
8	0,19	9,46	0,0024
24	0,43	9,22	0,0019
40	0,71	8,94	0,0019
72	1,17	8,38	0,0019
		Mittelwert:	0,0020

[1]) l. c. S. 1027.

Versuch 44	Temp. 70 Grad		a: 10,24 cm³
t	x	a — x	k
6	0,24	10,00	0,0040
48	1,86	8,38	0,0042
60	2,36	7,88	0,0043
		Mittelwert:	0,0042

Versuch 45	Temp. 80 Grad		a: 9,45 cm³
4	0,70	8,75	0,0192
6	1,04	8,41	0,0194
22	3,56	5,89	0,0197
		Mittelwert:	0,0194

Versuch 46	Temp. 85 Grad		a: 9,85 cm³
3	1,02	8,83	0,0364
6	1,77	7,95	0,0357
20	5,20	4,65	0,0375
		Mittelwert:	0,0365

Versuch 47	Temp. 99,2 Grad		a: 9,87 cm³
2,25	3,82	6,05	0,217
4,25	5,93	3,94	0,216
6,25	7,30	2,57	0,215
8,25	8,09	1,78	0,207
11,25	8,89	0,98	0,205
		Mittelwert:	0,212

Versuch 48	Temp. 99,3 Grad		a: 9,86 cm³
4	5,86	4,00	0,225
6	7,28	2,58	0,223
8,25	8,26	1,60	0,220
12	9,05	0,81	0,210
		Mittelwert:	0,219

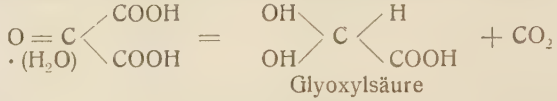
Versuch 49	Temp. 105 Grad		a: 9,95 cm³
0,5	1,40	8,55	0,304
1,5	4,00	5,95	0,342
3	6,15	3,80	0,321
		Mittelwert:	0,322

Versuch 50	Temp. 114,5 Grad		a: 9,34 cm³
0,5	2,43	6,91	0,648
1	4,35	4,99	0,627
1,5	5,80	3,54	0,647
		Mittelwert:	0,641

Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure)[1].

Die Unlöslichkeit des Ba-Salzes, sowohl der Mesoxalsäure, als auch ihres Zersetzungsproduktes, der Glyoxylsäure, machte es unmöglich, die Titration mit Ba $(OH)_2$ auszuführen. Da aber die entsprechenden Natrium-Salze in Wasser leicht löslich sind, wurde die Titration mit NaOH 0,2 n ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde eine 0,2n NaOH-Lösung hergestellt und durch eine geeignete Titrationsvorrichtung die Vorratslösung vor dem atmosphär. CO_2 geschützt. Als Indikator diente wie bisher Phenolphtalein. Der Farbumschlag war jedoch nicht sehr scharf.

Die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Glyoxylsäure

Versuch 51	Temp. 90 Grad		a: 10,05 cm³
t	x	a — x	k
4	0,60	9,45	0,0154
8	1,14	8,91	0,0151
12	1,70	8,35	0,0154
26	3,50	6,55	0,0164
		Mittelwert:	0,0156
Versuch 52	Temp. 99,7 Grad		a: 8,69 cm³
3	0,83	7,86	0,0334
9	2,03	6,66	0,0295
18	3,33	5,36	0,0268
36	5,33	3,36	0,0270
		Mittelwert:	0,0292
Versuch 53	Temp. 110 Grad		a: 10,01 cm³
1	0,52	9,49	0,0533
3	1,45	8,56	0,0522
		Mittelwert:	0,0527
Versuch 54	Temp. 120 Grad		a: 24,05 cm³
1	3,30	20,75	0,148
2,5	8,40	15,65	0,172
3	9,20	14,85	0,161
		Mittelwert:	0,161
Versuch 55	Temp. 120 Grad		a: 9,75 cm³
1	1,50	8,25	0,167
2,5	3,30	6,45	0,165
4	4,78	4,97	0,168
		Mittelwert:	0,167

[1]) Die Mesoxalsäure wurde aus dem Laboratorium von Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin, bezogen.

Versuch 56	Temp. 130 Grad		a: 12,00 cm³
t	x	a — x	k
0,5	2,55	9,45	0,478
1	4,60	7,40	0,483
1,5	6,20	5,80	0,485
3	9,05	2,95	0,468
		Mittelwert:	0,477

Versuch 57	Temp. 140 Grad		a: 8,70 cm³
0,25	2,70	6,00	(1,486)
0,75	5,35	3,35	1,272
1,75	7,75	0,95	1,265
		Mittelwert:	1,269

Im folgenden sind die Werte für die Zersetzungsgeschwindigkeit der von mir untersuchten subst. Malonsäuren tabellarisch zusammengestellt:

	Temp.	k
1. Malonsäure	99,6 Grad	0,0754
	105 Grad	0,1050
	110 Grad	0,1529
	115 Grad	0,2555
	120 Grad	0,413
	130 Grad	0,996
	140 Grad	2,045
2. Diäthylmalonsäure	85 Grad	0,0009
	90 Grad	0,0047
	95 Grad	0,0097
	99,3 Grad	0,0222
	105 Grad	0,0321
	111 Grad	0,061
	120 Grad	0,156
	130 Grad	0,373
3. Allylmalonsäure	70 Grad	0,0034
	80 Grad	0,0120
	90 Grad	0,0435
	95 Grad	0,0968
	110 Grad	0,225
	120 Grad	0,636
	130 Grad	1,514
4. Phenylmalonsäure	30 Grad	0,0013
	40 Grad	0,0090
	50 Grad	0,0336
	60 Grad	0,109
	70 Grad	0,394

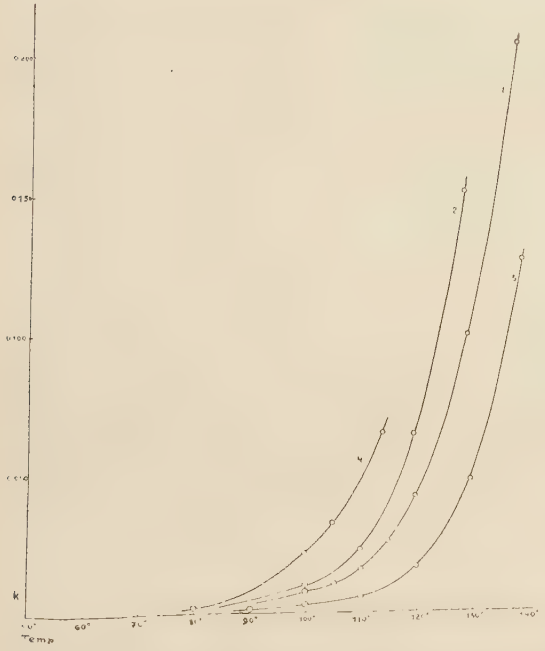
	Temp.	k
5. Monobrommalonsäure	60 Grad	0,087
	65 Grad	0,145
	75 Grad	0,367
	80 Grad	0,577
	90 Grad	2,401
	99,7 Grad	8,493
6. Dibrommalonsäure	0 Grad	0,0032
	15 Grad	0,077
	30 Grad	0,831
	40 Grad	2,457
7. Tartronsäure	60 Grad	0,0019
	70 Grad	0,0042
	80 Grad	0,0194
	85 Grad	0,0365
	99,3 Grad	0,219
	105 Grad	0,322
	114,5 Grad	0,641
8. Mesoxalsäure	90 Grad	0,0156
	99,7 Grad	0,0292
	110 Grad	0,0527
	120 Grad	0,164
	130 Grad	0,477
	140 Grad	1,269

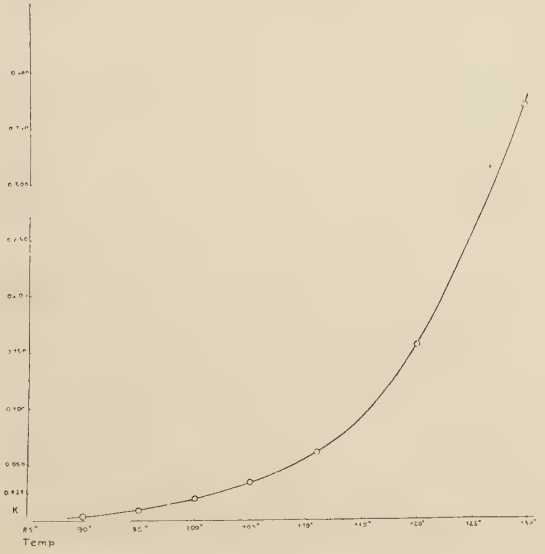
In den folgenden Kurventabellen sind die Werte für k auf der Ordinate, die entsprechenden Temperaturen auf der Abszisse eines Koordinatensystems aufgetragen. (S. 21—23.)

Die von Bernoulli und Wege gefundene Gesetzmäßigkeit[1]) bestätigt sich demnach auch bei den von mir untersuchten substituierten Malonsäuren, und zwar nicht nur bei 100 Grad, sondern bei allen Temperaturen, die bei den angestellten Versuchen experimentell anwendbar waren. Eine Ausnahme bildet nur die Mono- und Dibrommalonsäure, indem sich die Dibrommalonsäure schneller zersetzt als die Monobrommalonsäure. Besonders schön hingegen tritt diese Gesetzmäßigkeit bei den Versuchen mit Tartronsäure (Oxymalonsäure) und Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure) hervor: Die Substitution eines H-Atoms der Malonsäure durch eine Hydroxylgruppe (Tartronsäure) *erhöht* die Zersetzungsgeschwindigkeit auf das Zwei- bis Dreifache, während die Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe (Mesoxalsäure) die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr gleich stark *herabsetzt* (auf die Hälfte bis ein Drittel des Wertes der Malonsäure).

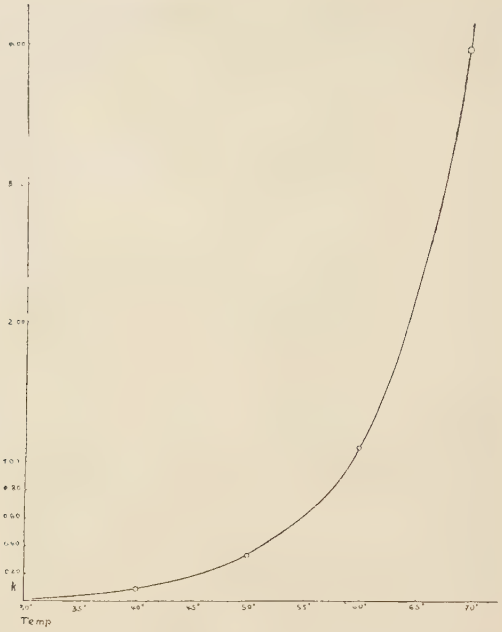
[1]) l. c. S. 528.

Graphische Darstellung des Einflusses der Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit substituierter Malonsäuren.

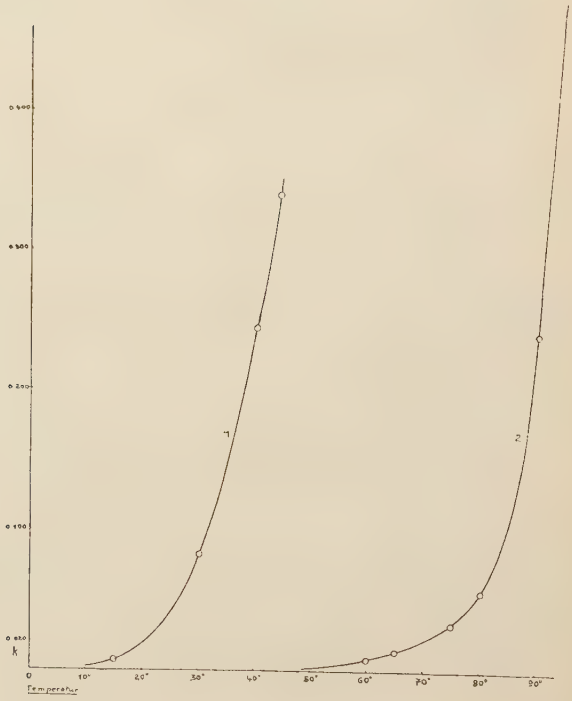


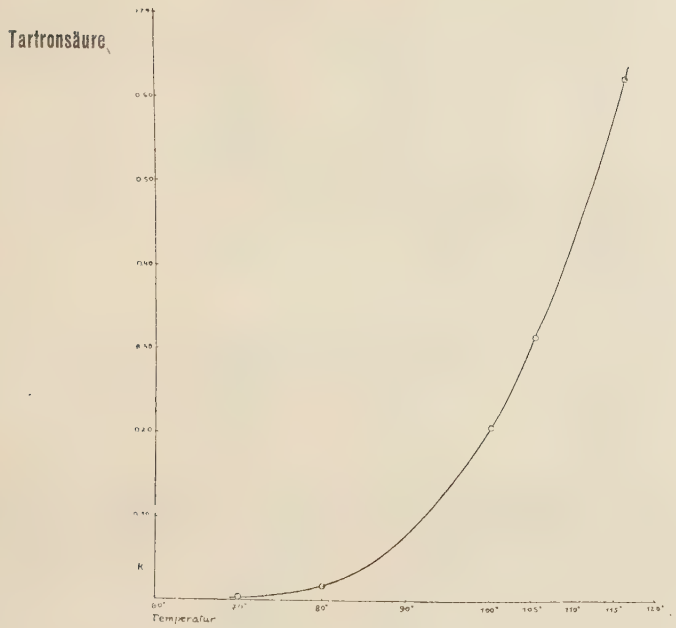


Phenylmalonsäure



1. Dibrommalonsäure
2. Monobrommalonsäure





II. Teil.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung halogensubstituierter Essigsäuren in wässeriger Lösung und ihre Temperaturabhängigkeit.

Es ist bekannt, daß die mono- und disubstituierten Halogenessigsäuren beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Glykolsäure, resp. Glyoxalsäure übergehen und sich dabei Halogenwasserstoff bildet.

Literatur:

J. Buchmann, B. 4, S. 863.
A. Steiner, B. 7, S. 184a und 185a.
W. H. Perkin, B. 8, S. 188.
R. Fittig, B. 9, S. 1197.
G. C. Thomsen, B. 13, S. 428a. Ann. Chem. 200, 75.
H. Beckurts und R. Otto, B. 14, S. 583.
H. v. Euler, B. 49, S. 1366—71.
A. Hölzer, B. 16, S. 2954.
R. Eichloff, C. 05, II, S. 1578.
G. Senter, C. 08, II, S. 1414; C. 10, I, S. 814 (Journ. chem. Soc. London. 91. S. 460.).
H. Johansson, C. 12, I, S. 1986.

H. Euler und H. Cassel, C. 14, I, S. 1169.
Drushel und Simpson, C. 18, I, S. 513 (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. S. 2453—60.).
Hedelius, C. 21, III, S. 943.
A. Benrath, Liebigs Annalen 382, S. 222—35.

Über die Zersetzung der Trichlor-, Tribrom- und der Trijodessigsäure wurden Arbeiten ausgeführt von:

L. Schäffer, B. 4, S. 371.
H. Beckurts und R. Otto, B. 14, S. 588a.
Silberstein, B. 17, S. 2664.
Angelo Angeli, B. 26, S. 596.
C. Engler und M. Steude, B. 26, II, S. 1443.
H. Goldschmidt und R. Bräuer, B. 39, S. 109—112.
Timofejeff und Kobosew, Journ. russ. phys. chem. Ges. 36, S. 255—75.

Da die Resultate der einzelnen Untersuchungen sich aber teilweise widersprechen und die Messungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der halogensubstituierten Essigsäuren und ihre Temperaturabhängigkeit noch nicht einheitlich durchgeführt worden sind, habe ich diese Messungen in gleicher Weise, wie bei den subst. Malonsäuren ausgeführt. So konnte ich zu einem zusammenhängenden Bilde und vergleichbaren Resultaten gelangen und den Einfluß der Temperatur und Konstitution auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der halogenierten Essigsäuren feststellen.

Monochloressigsäure.

$$C\,H_2Cl\,COOH + HOH = C\,H_2OH\,COOH + HCl$$
Glykolsäure.

In den folgenden Tabellen bedeutet

a: Anzahl cm^3 Ba $(OH)_2$, die zur Neutralisation von 20 cm^3 der Lösung vor dem Erhitzen verbraucht wurden.
t: Zeit in Stunden, während der die Lösung erhitzt wurde.
x: Differenz der Anzahl cm^3 Ba $(OH)_2$ 0,2 n, die nach der Zeit t für die Titration von 20 cm^3 der Lösung verbraucht wurden und a.

Ist die Monochloressigsäure vollständig zersetzt, so sind demnach zur Neutralisation von 20 cm^3 der Lösung 2a cm^3 Ba $(OH)_2$ erforderlich.

Die Versuchsanordnung ist Seite 6 und folgenden beschrieben. Die Untersuchungen wurden nur mit chemisch reinen Präparaten in wässeriger Lösung ausgeführt. Die Ba-Salze der betreffenden Säuren erwiesen sich in wässeriger Lösung als hinreichend löslich, um die Titration in der im ersten Teil beschriebenen Weise ausführen zu können.

Es konnte festgestellt werden, daß die Zersetzung *sämtlicher* mono- und disubstituierten Halogenessigsäuren in verdünnter wässeriger Lösung pseudo-monomolekular verläuft.

Versuch 58	Temp. 99,4 Grad		a: 21,06 cm³
t	x	a — x	k
15	7,16	13,90	0,0277
23,5	9,96	11,10	0,0273
31	12,16	8,90	0,0278
33	12,84	8,22	0,0285
40	14,22	6,84	0,0281
45,5	15,40	5,66	0,0289
		Mittelwert:	0,0280

Versuch 59	Temp. 99,4 bis 99,5 Grad		a: 20,10 cm³
11	5,78	14,32	0,0308
19	8,32	11,78	0,0281
27	10,48	9,62	0,0273
66	16,56	3,54	0,0263
		Mittelwert:	0,0281

Versuch 60	Temp. 99,4 Grad		a: 10,30 cm³
3	0,87	9,43	0,0294
7	2,00	8,30	0,0308
15	3,52	6,78	0,0279
23	4,80	5,50	0,0273
31	5,77	4,53	0,0265
		Mittelwert:	0,0284

Versuch 61	Temp. 120 Grad		a: 19,80 cm³
1	2,08	17,72	0,111
2	3,84	15,96	0,108
		Mittelwert:	0,109

Versuch 62	Temp. 130 Grad		a: 19,80 cm³
1	3,60	16,20	0,201
2	6,76	13,04	0,209
3	9,08	10,72	0,204
		Mittelwert:	0,205

Versuch 63	Temp. 140 Grad		a: 19,80 cm³
0,5	3,80	16,00	0,426
1	6,64	13,16	0,408
1,5	9,10	10,70	0,410
		Mittelwert:	0,415

Monobromessigsäure.

Versuch 64	Temp. 50 Grad		a: 10,10 cm³
t	x	a — x	k
9	0,36	9,74	0,0040
24	0,86	9,24	0,0037
26	0,90	9,20	0,0036
		Mittelwert:	0,0038

Versuch 65	Temp. 60 Grad		a: 10,10 cm³
1	0,10	10,00	0,0100
4	0,40	9,70	0,0101
		Mittelwert:	0,0100

Versuch 66	Temp. 70 Grad		a: 10,10 cm³
1,25	0,40	9,70	(0,0323)
18	4,10	6,00	0,0289
24	5,00	5,10	0,0285
25	5,15	4,95	0,0285
		Mittelwert:	0,0286

Versuch 67	Temp. 70 Grad		a: 10,25 cm³
14	3,40	6,85	0,0288
24	4,83	5,42	0,0265
		Mittelwert:	0,0277

Versuch 68	Temp. 80 Grad		a: 10,20 cm³
5	2,40	7,80	0,0536
7	3,40	6,80	0,0579
9	4,35	5,85	0,0618
25	7,90	2,30	0,0596
		Mittelwert:	0,0582

Versuch 69	Temp. 99,7 Grad		a: 5,15 cm³
2	2,75	2,40	0,382
4,5	4,00	1,15	0,333
7	4,45	0,70	0,285
		Mittelwert:	0,333

Versuch 70	Temp. 102 Grad		a: 10,20 cm³
2	5,90	4,30	0,432
7	9,70	0,50	0,431
		Mittelwert:	0,431

Monojodessigsäure.

Versuch 71	Temp. 70 Grad		a: 10,20 cm³
t	x	a — x	k
6	0,36	9,84	0,0060

Versuch 72	Temp. 80 Grad		a: 10,20 cm³
15	2,20	8,00	0,0162
41	5,10	5,10	0,0169
		Mittelwert:	0,0165

Versuch 73	Temp. 99,6 Grad		a: 10,20 cm³
2	1,70	8,50	0,0911
4	3,05	7,15	0,0888
6	4,10	6,10	0,0857
9	5,35	4,85	0,0826
13	6,70	3,50	0,0823
		Mittelwert:	0,0861

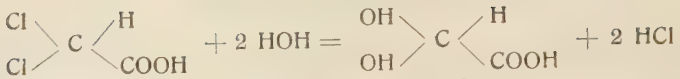
Versuch 74	Temp. 99,6 Grad		a: 40, 28 cm³
1	3,12	37,16	0,0801
2	6,64	33,64	0,0900
3,5	10,74	29,54	0,0886
		Mittelwert:	0,0862

Versuch 75	Temp. 110 Grad		a: 10,20 cm³
1	1,60	8,60	0,171
3	4,30	5,90	0,182
		Mittelwert:	0,176

Versuch 76	Temp. 120 Grad		a: 10,20 cm³
1	3,76	6,44	0,459
3	6,90	3,33	0,376
		Mittelwert:	0,418

Beim Vergleich der Temperaturkurven der Monochlor-, Monobrom- und Monojodessigsäure (Seite 35) läßt sich deutlich erkennen, daß diese einen charakteristischen, unter sich ähnlichen Verlauf nehmen. Interessant ist auch, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Monojodessigsäure zwar größer ist als die der Monochloressigsäure, aber unter derjenigen der Monobromessigsäure bleibt, sodaß ihre Temperaturkurve zwischen derjenigen der Monochlor- und Monobromessigsäure verläuft.

Dichloressigsäure.



Glyoxalsäure

Versuch 77	Temp. 99,4 Grad		a: 21,20 cm³
t	x	a — x	k
2	0,95	20,25	0,0229
5	2,30	18,90	0,0229
8	3,80	17,40	0,0247
		Mittelwert:	0,0235

Versuch 78	Temp. 99,6 Grad		a: 21,20 cm³
4	2,00	19,20	0,0248
7	3,65	17,55	0,0270
		Mittelwert:	0,0259

Versuch 79	Temp. 110 Grad		a: 21,20 cm³
2	2,00	19,20	0,0495
5	4,00	17,20	0,0418
10	6,60	14,60	0,0373
		Mittelwert:	0,0429

Versuch 80	Temp. 120 Grad		a: 21,30 cm³
4	6,30	15,00	0,087
8	9,30	12,00	0,072
18	15,30	6,00	0,067
29	18,70	2,60	0,072
		Mittelwert:	0,075

Versuch 81	Temp. 132 Grad		a: 20,40 cm³
1	2,86	17,54	0,151
2	4,55	15,85	0,126
		Mittelwert:	0,138

Versuch 82	Temp. 140 Grad		a: 20,40 cm³
1	4,02	16,38	0,219

Dibromessigsäure.

Versuch 83	Temp. 50 Grad		a: 15,70 cm³
t	x	a — x	k
5	0,40	15,30	0,0043
20	1,05	14,65	0,0034
29	1,50	14,20	0,0034
44	2,15	13,55	0,0035
		Mittelwert:	0,0036

Versuch 84	Temp. 80 Grad		a: 15,70 cm³
t	x	a — x	k
2	2,00	13,70	0,0681
Versuch 85	Temp. 99,7 Grad		a: 15,70 cm³
3	10,90	4,80	0,395
9	14,70	1,00	0,306
		Mittelwert:	0,350
Versuch 86	Temp. 99,7 Grad		a: 15,70 cm³
3	10,90	4,80	0,395
5	13,10	2,60	0,359
10	14,90	0,80	0,298
		Mittelwert:	0,352
Versuch 87	Temp. 120 Grad		a: 15,46 cm³
1	11,84	3,62	1,451
2	14,34	1,12	1,312
3	15,14	0,32	1,292
		Mittelwert:	1,352

Die Lösung wurde noch weitere drei Stunden auf 130 Grad erhitzt, nach welcher Zeit x = *15,58* betrug. Nach weiterem dreistündigem Erhitzen bei 140 Grad war x nur auf *15,90* angestiegen. Es läßt sich daraus schließen, daß sich die Dibromessigsäure nach der Abspaltung von *1* HBr nur noch sehr langsam zersetzt.

Dijodessigsäure.

Darstellung (nach Angeli)[1])

In einem langhalsigen Kölbchen wurde eine Lösung von 5 g Jodsäure in 20 cm³ Wasser zum Sieden erhitzt und 5 g Malonsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach Aufhören der Gasentwicklung von der in geringer Menge entstandenen Trijodessigsäure abfiltriert und einige Minuten weiter im Sieden erhalten. Beim Abkühlen kristallisierte die Dijodessigsäure in langen hellgelben Nadeln aus. Den Schmelzpunkt fand ich bei 108 Grad.

Die Dijodessigsäure ist in Wasser sehr schwer löslich, sodaß ich die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von dieser Säure nur mit einer stark verdünnten Lösung (0,016 n) ausführen konnte.

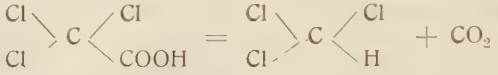
Da die Lösung sich schon bei 80 Grad nach einigen Stunden durch Jodabspaltung gelb färbte, mußte ich meine Untersuchungen an dieser Säure auf diese eine Temperatur beschränken. Immerhin zeigt der folgende Versuch, daß sich die Dijodessigsäure rascher zersetzt als die Dichloressigsäure, aber langsamer als die Dibromessigsäure.

[1]) A. Angeli, B. 26 I, S. 596.

Versuch 88	Temp. 80 Grad		a: 1,62 cm³
t	x	a — x	k
2	0,08	1,54	0,0253
6	0,23	1,39	0,0255
		Mittelwert:	0,0254

Trichloressigsäure.

Die Zersetzung verläuft nach folgender Gleichung:



In den nachstehenden Versuchen bedeutet a wiederum die Anfangskonzentration der Lösung, x die Differenz von a und der Anzahl cm³ Ba $(OH)_2$, die nach der Zeit t zur Titration von 20 cm³ der Lösung verbraucht wurden.

Versuch 89	Temp. 55 Grad		a: 12,05 cm³
t	x	a — x	k
3	0,10	11,95	0,0027
20	0,58	11,47	0,0025
		Mittelwert:	0,0026

Versuch 90	Temp. 60 Grad		a: 13,48 cm³
6	0,74	12,74	0,0094
21	2,55	10,93	0,0100
30	3,83	9,65	0,0111
45	5,40	8,08	0,0114
70	7,31	6,17	0,0112
		Mittelwert:	0,0106

Versuch 91	Temp. 62,5 Grad		a: 11,50 cm³
52	6,36	5,14	0,0155
58	6,75	4,75	0,0152
73	8,02	3,48	0,0164
82	8,66	2,84	0,0170
		Mittelwert:	0,0160

Versuch 92	Temp. 70 Grad		a: 13,62 cm³
1,5	0,98	12,64	0,0498
4	2,79	10,83	0,0573
6	3,82	9,80	0,0548
8	4,70	8,92	0,0529
		Mittelwert:	0,0537

Versuch 93	Temp. 80 Grad		a: 12,72 cm³
t	x	a — x	k
1	2,38	10,34	0,207
3	6,40	6,32	0,233
17	12,03	0,69	0,171
20	12,23	0,49	0,163
		Mittelwert:	0,194

Versuch 94	Temp. 84,5 Grad		a: 22,14 cm³
1	6,66	15,48	0,358
2	11,96	10,18	0,388
4	17,80	4,34	0,407
		Mittelwert:	0,385

Versuch 95	Temp. 85 Grad		a: 22,14 cm³
1	7,26	14,88	0,397
2	12,64	9,50	0,423
4	17,74	4,40	0,404
6	20,32	1,82	0,416
8	21,04	1,10	0,375
		Mittelwert:	0,403

Versuch 96	Temp. 99,5 Grad		a: 8,23 cm³
0,25	4,41	3,82	3,07
1	6,96	1,27	1,87
1,5	7,65	0,58	1,81
		Mittelwert:	2,25

Versuch 97	Temp. 99,5 Grad		a: 12,84 cm³
0,25	7,06	5,78	3,19
0,5	9,31	3,53	2,58
		Mittelwert:	2,88

Tribromessigsäure.

Versuch 98	Temp. 40 Grad		a: 9,45 cm³
t	x	a — x	k
3	0,57	8,88	0,0207
4	0,82	8,63	0,0227
19	3,67	5,78	0,0259
22	4,17	5,28	0,0264
24	4,50	4,95	0,0269
28	5,15	4,30	0,0281
35	6,05	3,40	0,0292
50	7,25	2,20	0,0291
74	8,00	1,45	0,0253
		Mittelwert:	0,0260

Versuch 99	Temp. 50 Grad		a: 18,30 cm³
t	x	a — x	k
1	1,94	16,36	0,112
2	3,90	14,40	0,119
6	9,60	8,70	0,124
20	17,00	1,30	0,132
24	17,30	1,00	0,121
		Mittelwert:	0,122

Versuch 100	Temp. 50 Grad		a: 18,30 cm³
1	1,85	16,44	0,107
2	3,70	14,60	0,113
3	5,60	12,70	0,121
8	12,24	6,06	0,138
21	17,30	1,00	0,138
		Mittelwert:	0,123

Versuch 101	Temp. 60 Grad		a: 19,00 cm³
1	8,50	10,50	0,593
2	13,90	5,10	0,657
3	16,10	2,90	0,626
5	18,06	0,94	0,601
		Mittelwert:	0,619

Versuch 102	Temp. 60,5 Grad		a: 19,00 cm³
0,5	5,60	13,40	0,698
1	8,90	10,10	0,632
2	13,60	5,40	0,629
3	16,40	2,60	0,663
		Mittelwert:	0,655

Versuch 103	Temp. 70 Grad		a: 18,70 cm³
1/6	5,30	13,40	2,00
0,5	12,90	5,80	2,34
1	17,00	1,70	2,39
		Mittelwert:	2,24

Die Tribromessigsäure zersetzt sich bei 70 Grad zirka 42mal rascher als die Trichloressigsäure.

Trijodessigsäure.

Darstellung[1])

5 g Jodsäure wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und in einem langhalsigen Kölbchen zum Sieden erhitzt. Ohne weiter zu erhitzen wurden

[1]) A. Angeli, B. 26 I, S. 596.

in diese Lösung 5 g Malonsäure zugegeben, nochmals einen Moment erhitzt, worauf CO_2-Entwicklung eintrat. Die Lösung wurde rasch abgekühlt. Sie war zuerst fast farblos, wurde aber nach einiger Zeit stark gelb. Sie wurde drei Tage in einer bedeckten Kristallisierschale stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich schöne tiefgelbe Kriställchen ausgeschieden. Sie wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und waren nach etwa dreistündigem Stehen im Vakuumexsiccator analysenrein. Die Ausbeute war ziemlich gering, zirka 1,5 g.

Den Schmelzpunkt fand ich zwischen 147 und 150 Grad. Er ist schwierig festzustellen, da die Trijodessigsäure sich beim Erwärmen zersetzt (CO_2-Entwicklung und Braunfärbung durch Jodabspaltung).

Infolge der Unlöslichkeit der Trijodessigsäure und ihres Zersetzungsproduktes, des Jodoforms, in Wasser, konnte die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit dieser Säure nicht in der bisherigen Weise ausgeführt werden.

Anstatt das abgespaltene CO_2 durch Bestimmung der Abnahme des Titers der Lösung zu messen, könnte das CO_2 gravimetrisch oder nach der hauptsächlich bei physiologischen CO_2-Bestimmungen angewandten Methode von Pettenkofer[1]) titrimetrisch bestimmt werden.

Orientierende Versuche zeigten, daß die Trijodessigsäure beim Erwärmen in Wasser auf zirka 70 Grad CO_2 abspaltet. Es tritt Trübung des Wassers durch das entstandene Jodoform ein. Auch spaltet sich etwas Jod ab, wodurch eine Braunfärbung eintritt. Beim Abkühlen scheidet sich das Jodoform in schönen gelben Blättchen aus. Von einer quantitativen Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit wurde abgesehen, da die Resultate aus schon erwähnten Gründen nicht mit denjenigen der andern halogensubstituierten Essigsäuren vergleichbar wären.

In folgender Tabelle sind die Resultate, welche sich aus der Untersuchung der halogensubstituierten Essigsäuren ergaben, zusammengestellt:

	Temp.	k
1. Monochloressigsäure	99,4 Grad	0,0282
	120 Grad	0,1094
	130 Grad	0,2046
	140 Grad	0,415
2. Monobromessigsäure	50 Grad	0,0038
	60 Grad	0,0100
	70 Grad	0,0281
	80 Grad	0,0582
	99,7 Grad	0,3333
	102 Grad	0,431

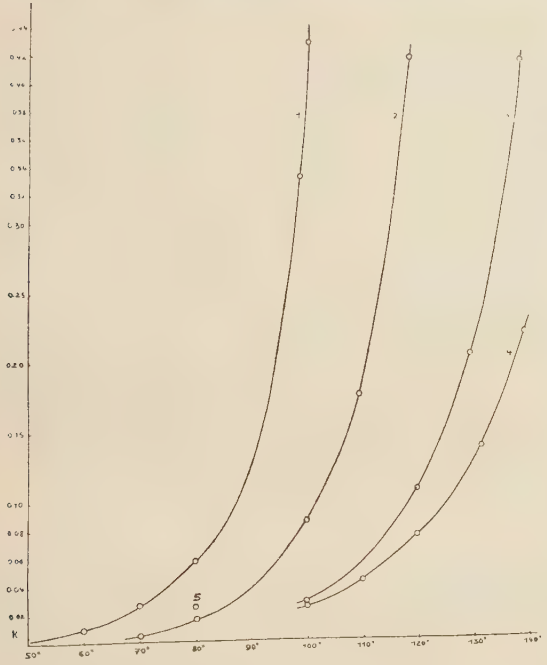
[1]) N. Zuntz und Loewy, Lehrbuch der Physiologie, 3. Aufl. S. 680.

	Temp.	k
3. Monojodessigsäure	70 Grad	0,0060
	80 Grad	0,0165
	99,6 Grad	0,0861
	110 Grad	0,176
	120 Grad	0,148
4. Dichloressigsäure	99,5 Grad	0,0245
	110 Grad	0,0429
	120 Grad	0,075
	132 Grad	0,138
	140 Grad	0,219
5. Dibromessigsäure	50 Grad	0,0036
	80 Grad	0,0681
	99,7 Grad	0,351
	120 Grad	1,352
6. Dijodessigsäure	80 Grad	0,0254
7. Trichloressigsäure	55 Grad	0,0026
	60 Grad	0,0106
	62,5 Grad	0,0160
	70 Grad	0,0537
	80 Grad	0,194
	85 Grad	0,403
	99,5 Grad	2,66
8. Tribromessigsäure	40 Grad	0,0260
	50 Grad	0,122
	60 Grad	0,619
	70 Grad	2,24

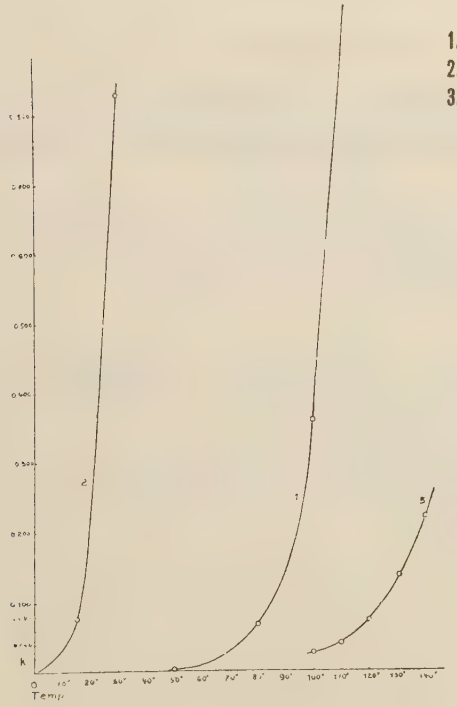
Von den halogensubstituierten Essigsäuren sind somit die Bromverbindungen bedeutend reaktionsfähiger als die entsprechenden Chlorverbindungen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Mono- und Dijodessigsäure liegt zwischen derjenigen der entsprechenden chlor- und bromsubstituierten Essigsäuren. Während die Zersetzungsgeschwindigkeit der dihalogensubstituierten Essigsäuren nicht wesentlich verschieden ist von derjenigen der entsprechenden Monosubstituierten, so führt die Einführung eines dritten Halogensubstituenten eine ganz bedeutende Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit herbei.

In den folgenden Kurventabellen ist die Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit halogensubstituierter Essigsäuren mit steigender Temperatur graphisch dargestellt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit k ist auf der Ordinate, die Temperatur auf der Abszisse eines Koordinatensystems aufgetragen.

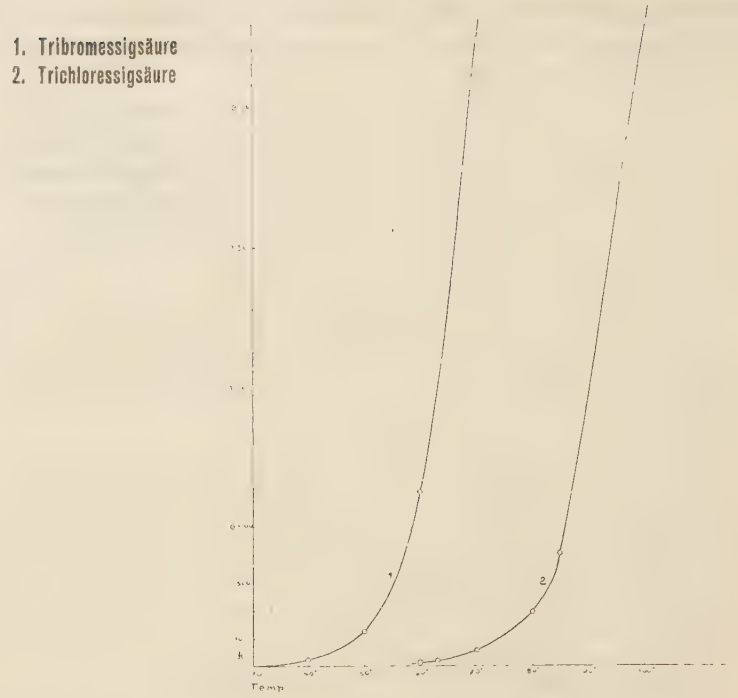
Graphische Darstellung des Einflusses der Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit halogensubstituierter Essigsäuren.



1. Monobromessigsäure
2. Monojodessigsäure
3. Monochloressigsäure
4. Dichloressigsäure
5. Dijodessigsäure



1. Dibromessigsäure
2. Dibrommalonsäure
3. Dichloressigsäure



III. Teil.

Bestimmung des Teilungskoeffizienten von substituiert. Malonsäuren und halogensubstituierten Essigsäuren.

Berthelot[1]) hat experimentell nachgewiesen, daß sich ein Körper zwischen zwei sich berührenden Lösungsmitteln, die nicht miteinander mischbar sind, in der Weise verteilt, daß die Massen, welche in den Volumeinheiten enthalten sind, in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen.

Die Verteilung ist unabhängig von der Größe der Berührungsfläche und dem relativen Volumen der beiden Lösungsmittel[2]), dagegen variiert sie mit der Temperatur und der Konzentration der Lösungen.

Nach Nernst[3]) gelten folgende Gesetze:

1. „Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht, so ist der Teilungskoeffizient bei gegebener Temperatur konstant.

[1]) Comptes rend. 69, S. 338.
[2]) P. Aulich, Z. ph. Ch. 8, S. 105.
[3]) W. Nernst, Z. ph. Ch. 8, S. 110.

2. Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekülgattung so, als ob die anderen nicht zugegen wären.

3. Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er in Dissoziation begriffen, so gilt Satz 1 für jede bei der Dissoziation entstandenen Molekulgattungen, was auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2 sich ergibt."

Berthelot und Jungfleisch haben in ihrer Arbeit „Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants"[1]) die Teilungskoeffizienten von Jod und Brom zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, ferner der Bernsteinsäure, Malonsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak zwischen Wasser und Äther mitgeteilt. Sie haben nachgewiesen, daß die chemische Zusammensetzung des gelösten Stoffes den Teilungskoeffizienten beeinflußt.

Im übrigen sind Arbeiten über diesen Gegenstand erschienen von W. Herz und Herb. Fischer[2]), W. Herz[3]) und Hendrixson[4]).

Die folgenden Versuche hatten den Zweck, den Einfluß einiger Substituenten bei der Malonsäure und Essigsäure auf den Teilungskoeffizienten dieser Säuren zu ermitteln. Es wurden zunächst einige Versuche mit den Lösungsmitteln Wasser einerseits, Benzol, resp. Xylol andererseits angestellt.

Die Bestimmung der Teilungskoeffizienten wurde nach folgender Methode ausgeführt:

In einem 100 cm³ Maßzylinder wurden die zu untersuchenden Säuren in 50 cm³ Wasser gelöst und mit 25 cm³ Benzol, resp. Xylol, resp. Äther überschichtet. Der Maßzylinder wurde in einem Thermostaten von der Temperatur 18 Grad gestellt und die Lösungen während zehn Minuten öfters geschüttelt. Je nach Konzentration der Lösung wurden 5—20 cm³ der beiden Lösungen abpipettiert, mit zirka 200 cm³ Wasser verdünnt und mit Ba $(OH)_2$ 0,2n (resp. Na (OH) 0,2n bei der Mesoxalsäure) titriert unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Der Wert wurde jeweils auf 10 cm³ berechnet.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

c_1 Konzentration von 10 cm³ der wässerigen Lösung.

c_2 Konzentration von 10 cm³ der benzol., resp. xylol. Lösung.

$\frac{c_1}{c_2}$ Teilungskoeffizient K bei der betreffenden Konzentration.

---

[1]) Ann. chim. phys. 26, S. 396 (1872).
[2]) C. 05 I, S. 1123, B. 38 I, S. 1138—44.
[3]) Der Verteilungssatz, Stuttgart 1909 (bei Enke).
[4]) Zeitschr. anorg. Chem. 13, S. 73 (1897).

Monochloressigsäure zwischen Wasser und Benzol (Versuch 1).

wässerige Lösung: c_1		benzol. Lösung: c_2		$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
cm^3 $Ba(OH)_2$ 0,2n	g	cm^3 $Ba(OH)_2$ 0,2n	g		
42,50	0,7991	1,20	0,0226	35,4	38,8
31,90	0,6026	0,75	0,0142	42,5	36,8
21,50	0,4061	0,50	0,0094	43,0	30,4
		Dichloressigsäure (Versuch 2).			
44,96	1,1590	3,20	0,0825	14,0	25,1
34,64	0,8932	2,28	0,0588	15,1	22,9
23,00	0,5929	1,28	0,0330	17,9	20,3
18,74	0,4831	1,00	0,0258	18,7	18,7
		Trichloressigsäure (Versuch 3)			
31,80	1,0392	2,40	0,0784	13,3	20,0
21,60	0,7059	1,30	0,0425	16,6	18,9
17,63	0,5761	0,87	0,0284	20,2	18,9
9,10	0,2974	0,25	0,0082	36,4	18,2
4,58	0,1497	0,07	0,0024	61,0	17,0
		Monobromessigsäure (Versuch 4).			
34,32	0,9538	2,24	0,0622	15,3	22,9
25,84	0,7181	1,56	0,0433	16,6	20,7
17,38	0,4830	0,82	0,0228	21,2	19,2
		Dibromessigsäure (Versuch 5).			
58,00	2,5270	4,60	0,2004	12,6	27,0
43,90	1,9127	3,10	0,1351	14,2	24,9
29,60	1,2897	1,70	0,0741	17,4	22,7
15,00	0,6535	0,65	0,0283	23,1	18,6
		Tribromessigsäure (Versuch 6).			
25,50	1,5134	12,60	0,7480	2,0	7,2
15,24	0,9045	3,80	0,2255	4,0	7,8

Monochloressigsäure zwischen Wasser und Xylol (Versuch 7).

wässerige Lösung: c_1		xylol. Lösung: c_2			
cm^3 $Ba(OH)_2$ 0,2n	g	cm^3 $Ba(OH)_2$ 0,2n	g	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
42,80	0,7901	0,95	0,0179	45,0	43,9
21,42	0,4046	0,46	0,0087	46,5	31,6
16,36	0,3090	0,24	0,0045	68,1	33,4
		Dichloressigsäure (Versuch 8).			
46,44	1,1972	2,10	0,0541	22,1	31,8
34,94	0,9007	1,40	0,0361	24,9	29,5
24,00	0,6187	0,85	0,0219	28,1	26,0
		Trichloressigsäure (Versuch 9).			
31,10	1,0163	1,50	0,0490	20,7	25,4
18,00	0,5882	0,55	0,0179	32,7	24,3
9,08	0,2967	0,18	0,0059	50,5	21,4
		Monobromessigsäure (Versuch 10).			
92,70	2,5761	4,94	0,1373	18,8	41,7
57,60	1,6007	2,84	0,0789	20,3	34,2
39,72	1,1038	1,66	0,0462	23,9	30,8
36,10	0,9754	1,40	0,0389	25,1	29,7

Die meisten substituierten Malonsäuren sind, sowohl in Benzol, als auch in Xylol beinahe unlöslich, so daß ihr Teilungskoeffizient zwischen Wasser und diesen Lösungsmitteln nicht bestimmt werden konnte.

Hingegen erwies sich Äther als geeignetes Lösungsmittel.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

c_1: Konzentration von 10 cm^3 der wässerigen Lösung.

c_2: Konzentration von 10 cm^3 der ätherischen Lösung.

$\frac{c_1}{c_2}$ den Teilungskoeffizienten K bei der betr. Konzentration.

Teilungskoeffizient halogensubstituierter Essigsäuren und substituierter Malonsäuren zwischen Wasser (mit Äther gesättigt) **und Äther** (mit Wasser gesättigt).

Monochloressigsäure (Versuch 11).

wässerige Lösung: c_1		äther. Lösung: c_2		
cm^3 $Ba(OH)_2$ 0,2n	g	cm^3 $Ba(OH)_2$ 0,2n	g	$\frac{c_1}{c_2}$
16,10	0,3041	47,60	0,8992	0,34
14,90	0,2815	41,80	0,7896	0,36
12,04	0,2274	33,30	0,6290	0,36
9,00	0,1700	24,80	0,4685	0,36
6,34	0,1198	16,64	0,3143	0,38
		Dichloressigsäure (Versuch 12).		
10,64	0,2743	55,40	1,4282	0,19
8,30	0,2140	51,70	1,3328	0,16
4,91	0,1266	27,35	0,7051	0,18
3,20	0,0825	15,75	0,4060	0,20
2,29	0,0590	10,68	0,2758	0,21
		Trichloressigsäure (Versuch 13).		
8,95	0,2925	88,20	2,8824	0,10
5,22	0,1706	52,90	1,7288	0,10
5,15	0,1683	52,04	1,7007	0,10
3,47	0,1134	33,72	1,1020	0,10
2,66	0,0869	22,00	0,7189	0,12
1,95	0,0637	13,38	0,4373	0,14
1,88	0,0614	12,40	0,4052	0,15
		Monobromessigsäure (Versuch 14).		
9,32	0,2590	38,50	1,0699	0,24
6,90	0,1917	29,68	0,8248	0,23
5,80	0,1612	22,40	0,6225	0,26
3,85	0,1070	14,90	0,4141	0,26
2,48	0,0689	9,30	0,2584	0,27
1,82	0,0506	6,30	0,1751	0,29
		Dibromessigsäure (Versuch 15).		
5,32	0,2318	22,44	0,9777	0,24
4,30	0,1873	17,00	0,7407	0,25
2,85	0,1242	11,00	0,4793	0,26
2,16	0,0941	8,20	0,3573	0,27

Tribromessigsäure (Versuch 16).

wässerige Lösung: c_1		äther. Lösung: c_2		
cm^3 0,2n Ba (OH)	g	cm^3 0,2n $Ba(OH)_2$	g	$\frac{c_1}{c_2}$
3,02	0,1792	40,24	2,388	0,07
2,58	0,1531	32,70	1,941	0,08
2,35	0,1395	25,32	1,175	0,09
2,15	0,1276	19,80	0,926	0,11
		Monojodessigsäure (Versuch 17).		
10,52	0,3911	63,24	2,351	0,16
7,05	0,2621	44,00	1,636	0,16
5,20	0,1933	31,10	1,156	0,16
4,05	0,1506	25,00	0,929	0,16
		Dijodessigsäure (Versuch 18).		
0,64	0,0317	10,40	0,6486	0,06
0,47	0,0293	4,58	0,2856	0,10
0,33	0,0206	2,40	0,1497	0,14
		Malonsäure (Versuch 19) Temp. 0 Grad.		
79,98	0,8320	14,34	0,1492	5,6
57,24	0,5955	10,34	0,1076	5,5
34,13	0,3551	5,83	0,0665	5,8
24,38	0,2536	3,71	0,0386	6,6
		Malonsäure (Versuch 20) Temp. 15 Grad		
164,30	1,7092	25,29	0,2620	6,5
119,25	1,2405	15,64	0,1626	7,6
73,03	0,7597	9,14	0,0950	8,0
47,06	0,4896	5,51	0,0573	8,5
33,33	0,3467	3,69	0,0384	9,0
22,26	0,2315	2,50	0,0260	8,9
		Dibrommalonsäure (Versuch 21) Temp. 0 Grad		
15,74	0,4122	84,37	2,2096	0,19
10,34	0,2709	49,82	1,3047	0,21
7,79	0,2040	34,66	0,9077	0,22
6,68	0,1749	23,96	0,6273	0,28

Monobrommalonsäure (Versuch 22) Temp. 15 Grad

wässerige Lösung: c_1		äther. Lösung: c_2		
cm^3 $Ba(OH)_2$ 0,2n	g	cm^3 $Ba(OH)_2$ 0,2n	g	$\frac{c_1}{c_2}$
22,60	0,4072	36,89	0,6748	0,60
14,10	0,2578	23,00	0,4208	0,61
8,85	0,1619	13,14	0,2405	0,67
6,09	0,1115	7,95	0,1454	0,76
		Tartronsäure (Versuch 23).		
70,49	0,8480	1,32	0,0159	53,2
52,79	0,6351	0,95	0,0115	55,3
40,92	0,4922	0,69	0,0083	59,4
32,40	0,3897	0,53	0,0064	61,1
		Mesoxalsäure (Versuch 24).		
Wegen der Unlöslichkeit des Ba-Salzes der Mesoxalsäure in Wasser wurde zur Titration Na (OH) 0,2n verwendet.				
46,32	0,6300	2,17	0,0295	21,2
34,77	0,4728	1,16	0,0158	29,8
26,93	0,3662	0,74	0,0101	36,3
20,46	0,2782	0,48	0,0065	42,9
		Allylmalonsäure (Versuch 25).		
13,68	0,1971	54,48	0,7849	0,25
10,93	0,1574	40,28	0,5803	0,27
9,01	0,1298	32,22	0,4642	0,28
6,93	0,0998	22,60	0,3256	0,30
		Diallylmalonsäure (Versuch 26).		
1,57	0,0289	45,79	0,8428	0,034
0,97	0,0179	28,20	0,5190	0,035
		Diäthylmalonsäure (Versuch 27) Temp. 15 Grad		
8,16	0,1307	106,00	1,6971	0,07
6,37	0,1020	78,23	1,2525	0,08
4,87	0,0781	54,27	0,8689	0,09
3,92	0,0628	38,79	0,6211	0,10
2,98	0,0477	25,72	0,4117	0,11
		Benzalmalonsäure (Versuch 28).		
3,41	0,0655	61,95	1,1897	0,05
2,65	0,0509	37,00	0,7105	0,07
2,08	0,0401	23,64	0,4540	0,09

Phenylmalonsäure (Versuch 29).

wässerige Lösung: c_1		äther. Lösung: c_2		
cm^3 Ba $(OH)_2$ 0,2n	g	cm^3 Ba $(OH)_2$ 0,2n	g	$\frac{c_1}{c_2}$
5,11	0.0920	34,34	0,6184	0,15
3,49	0,0630	19,72	0,3550	0,18
2,58	0,0465	12,83	0,2309	0,20

In den folgenden Kurventabellen sind die Konzentrationen der wässerigen Lösungen auf der Ordinate, die entsprechenden Teilungskoeffizienten $\frac{c_1}{c_2} = K$ auf der Abszisse eines Koordinatensystems aufgetragen.

Graphische Darstellung der Abhängigkeit des Teilungskoeffizienten von der Konzentration der wässerigen Lösung.

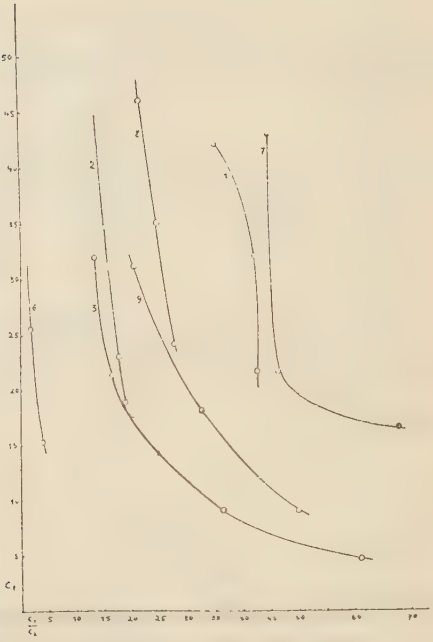
4. Monobromessigsäure } zw. Wasser und Benzol
5. Dibromessigsäure }
10. Monobromessigsäure zw. Wasser und Xylol

1. Monochloressigsäure
2. Dichloressigsäure
3. Trichloressigsäure
6. Tribromessigsäure

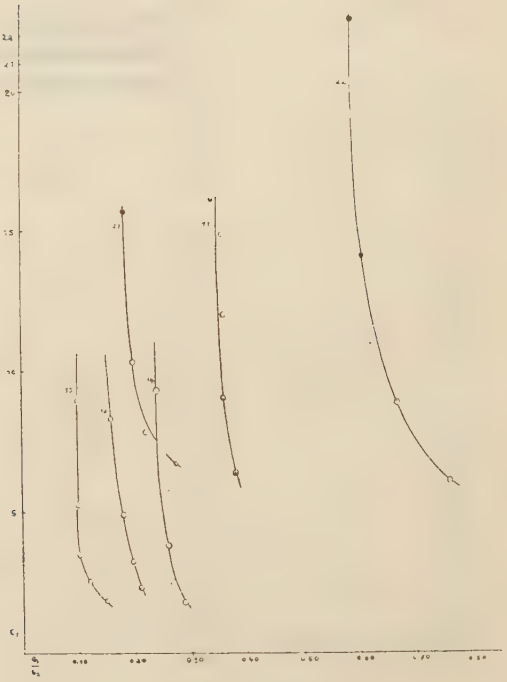
zw. Wasser und Benzol

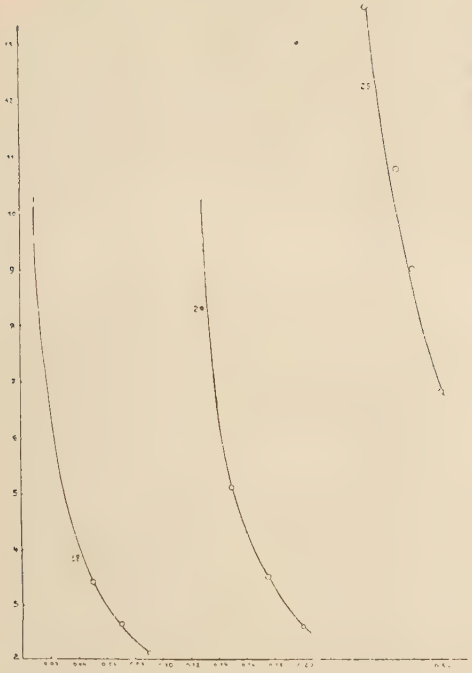
7. Monochloressigsäure
8. Dichloressigsäure
9. Trichloressigsäure

zw. Wasser und Xylol

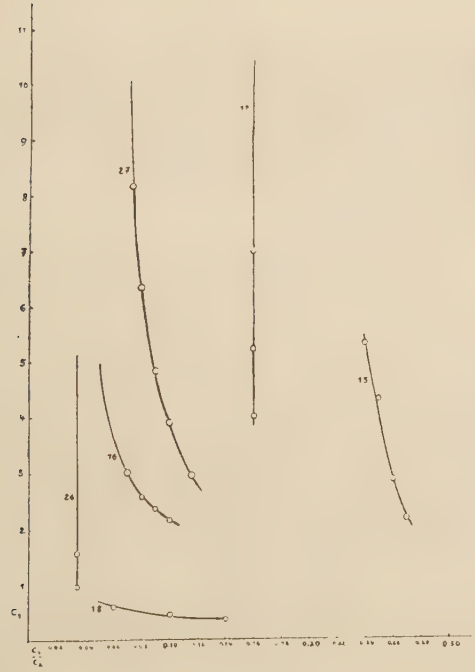


11. Monochloressigsäure
12. Dichloressigsäure
13. Trichloressigsäure
14. Monobromessigsäure
21. Dibrommalonsäure
22. Monobrommalonsäure

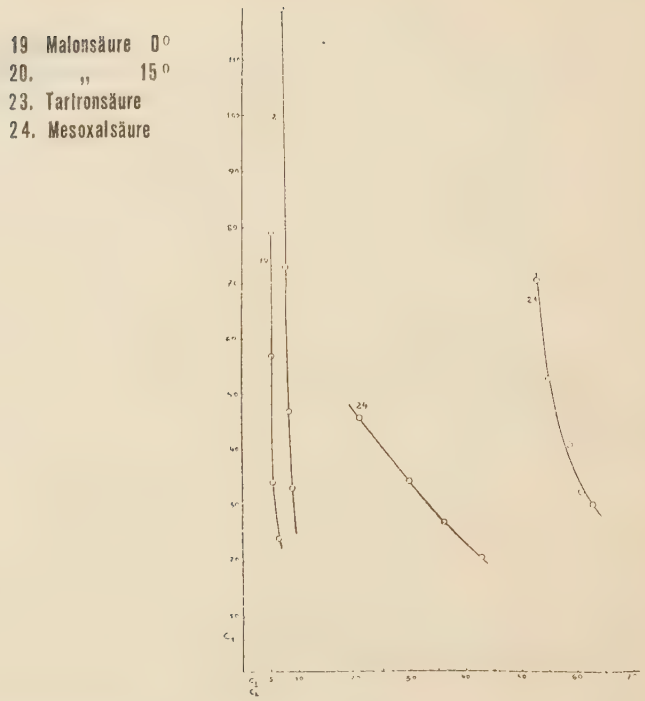




25. Allylmalonsäure
28. Benzalmalonsäure
29. Phenylmalonsäure



15. Dibromessigsäure
16. Tribromessigsäure
17. Monojodessigsäure
18. Dijodessigsäure
26. Diallylmalonsäure
27. Diäthylmalonsäure



In den folgenden Tabellen sind die Teilungskoeffizienten *halogensubstituierter Essigsäuren und substituierter Malonsäuren* zwischen Wasser und Benzol, resp. Xylol, resp. Äther nach steigenden Werten von K geordnet; c_1 bedeutet die Konzentration von 10 cm³ der wässerigen Lösung. Die Werte für den Teilungskoeffizienten wurden mittels der Kurventabelle (S. 43—46) für bestimmte Konzentrationen durch graphische Extrapolation ermittelt.

	Temp.	c_1 cm³ Ba $(OH)_2$ 0,2 n	K
a) zwischen Wasser und Benzol			
Tribromessigsäure	18 Grad	30	1,5
Trichloressigsäure	18 Grad	30	14
Monobromessigsäure	18 Grad	30	15,5
Dichloressigsäure	18 Grad	30	16,5
Dibromessigsäure	18 Grad	30	17,5
Monochloressigsäure	18 Grad	30	42,5
b) zwischen Wasser und Xylol	18 Grad	30	
Trichloressigsäure	18 Grad	30	21,5
Dichloressigsäure	18 Grad	30	26
Monobromessigsäure	18 Grad	30	27
Monochloressigsäure	18 Grad	30	45,5

c) zwischen Wasser und Äther	Temp.	c_1 cm^3 Ba $(OH)_2$ 0,2 n	K
Benzalmalonsäure	15 Grad	10	0,01
Benzalmalonsäure	15 Grad	5	0,03
Diallylmalonsäure	15 Grad	5	0,034
Dijodessigsäure	15 Grad	1	0,03
Tribromessigsäure	15 Grad	5	0,05
Diäthylmalonsäure	15 Grad	10	0,07
Diäthylmalonsäure	15 Grad	5	0,088
Trichloressigsäure	18 Grad	10	0,10
Phenylmalonsäure	15 Grad	10	0,13
Phenylmalonsäure	15 Grad	5	0,15
Dichloressigsäure	18 Grad	10	0,16
Monojodessigsäure	18 Grad	10	0,16
Monojodessigsäure	18 Grad	5	0,16
Dibrommalonsäure	0 Grad	10	0,20
Dibromessigsäure	18 Grad	5	0,24
Monobromessigsäure	18 Grad	10	0,24
Allylmalonsäure	15 Grad	10	0,27
Monochloressigsäure	18 Grad	10	0,36
Monobrommalonsäure	15 Grad	10	0,65
Malonsäure	0 Grad	30	6
Malonsäure	15 Grad	30	9
Mesoxalsäure	15 Grad	30	33,5
Tartronsäure	15 Grad	30	63

Obige Zusammenstellung der Versuchsresultate zeigt deutlich den Einfluß der Substitution auf den Teilungskoeffizienten. Bei den Versuchen mit den Lösungsmitteln Wasser einerseits, Benzol, resp. Xylol andererseits, beträgt z. B. der Teilungskoeffizient der Dichloressigsäure nur ungefähr die Hälfte desjenigen der Monochloressigsäure. Ebenso ist der Teilungskoeffizient der Trichloressigsäure kleiner als derjenige der Dichloressigsäure. Die Resultate der Versuche mit den Lösungsmitteln Wasser und Äther zeigen, daß auch bei den substituierten Malonsäuren Disubstitution den Teilungskoeffizienten stärker herabsetzt als Monosubstitution. Ferner zeigen die Versuche, daß Brom den Teilungskoeffizienten stärker herabsetzt als Chlor, Jod wiederum stärker als Brom. (Mit Ausnahme der Dibromessigsäure.)

Die substituierten Malonsäuren besitzen mit Ausnahme der Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure) und der Tartronsäure (Oxymalonsäure) einen kleineren Teilungskoeffizienten als die Malonsäure. Die Reihenfolge, nach steigenden Werten von K geordnet, ist folgende:

a) monosubstituierte Malonsäuren	K
Benzalmalonsäure	0,01
Phenylmalonsäure	0,13
Allylmalonsäure	0,27

	K
Monobrommalonsäure	0,65
(Malonsäure)	9
Tartronsäure	63
b) disubstituierte Malonsäuren:	
Diallylmalonsäure	0,034
Diäthylmalonsäure	0,07
Dibrommalonsäure	0,20
Malonsäure	9
Mesoxalsäure	33,5

Zusammenfassung.

1. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Malonsäure steigt bei einer Temperaturerhöhung um zehn Grad im Temperaturbereich von 99 bis 140 Grad um das Zwei- bis Dreifache.

2. Die Temperaturabhängigkeitskurve der Phenylmalonsäure nimmt nicht einen geradlinigen (vergleiche Jakubowicz l. c. S. 123), sondern wie sämtliche andern von mir untersuchten subst. Malonsäuren einen parabelförmigen Verlauf.

3. Die Zersetzung der subst. Malonsäuren beginnt bei folgenden Temperaturen:

Dibrommalonsäure	5 Grad
Phenylmalonsäure	30 Grad
Monobrommalonsäure	35 Grad
Tartronsäure	55 Grad
Allylmalonsäure	60 Grad
Malonsäure	66 Grad
Mesoxalsäure	80 Grad
Diäthylmalonsäure	85 Grad

4. Von den beiden bromsubstituierten Malonsäuren ist die Dibrommalonsäure die reaktionsfähigere.

5. Der Eintritt einer Hydroxylgruppe erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit bedeutend. Der Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe setzt hingegen die Zersetzungsgeschwindigkeit stark herab, z. B. bei 100 Grad auf den achten Teil des Wertes der Oxymalonsäure.

6. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der mono- und dihalogensubstituierten Essigsäuren verläuft in verdünnter wässeriger Lösung pseudo-monomolekülar.

7. Die Temperaturabhängigkeitskurven der von mir untersuchten Halogenessigsäuren zeigen einen ähnlichen Verlauf wie diejenigen der subst. Malonsäuren. Bei einer Erhöhung der Temperatur um zehn Grad steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit der halogensubstituierten Essigsäuren auf das Doppelte bis Fünffache.

8. Die bromsubstituierten Essigsäuren zersetzen sich rascher als die entsprechenden Chlorverbindungen.

9. Die Reaktionsfähigkeit der Monojodessigsäure liegt zwischen derjenigen der Monochloressigsäure und Monobromessigsäure.

10. Von den mono-, di- und trihalogensubstituierten Essigsäuren besitzen die trisubstituierten Essigsäuren die größte Zersetzungsgeschwindigkeit.

11. Der Teilungskoeffizient substituierter Malonsäuren und halogensubstituierter Essigsäuren ist abhängig von der Konstitution der betreffenden Säure.